Über die

normale Dilävulinsäure

(4—7—Dekandiondisäure).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Erwin Hofacker

aus Stuttgart.

Tübingen.

Druck von W. Armbruster & O. Riecker.

1896.

Von der Fakultät angenommen am 4. August 1896.

Seinem lieben Vater

in inniger Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0160

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Kehrer im Laboratorium für organische und synthetische Chemie der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart begonnen und im chemischen Institut der Universität Tübingen zu Ende geführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Professor Dr. Hell, Professor Dr. Häussermann und Professor Dr. Freiherr v. Pechmann meinen Dank abzustatten.

Besonders aber fühle ich mich verpflichtet, Herrn Professor Dr. Kehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit und bei meinen Studien im allgemeinen in so reichem Masse angedeihen liess.

Einleitung.

Unter der grossen Zahl organischer Säuren, welche bis jetzt dargestellt worden sind, zeichnen sich besonders die Ketonsäuren durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit aus, welche sie dem Vorhandensein einer oder mehrerer ketonartig gebundener Carbonylgruppen verdanken.

Die zahlreichen mit Ketonsäuren ausgeführten Synthesen ergaben eine nicht unbeträchtliche Menge neuer Körper, von welchen einige zu hervorragender Bedeutung in therapeutischer oder technischer Beziehung gelangt sind.

In dieser Hinsicht sei nur an das Antipyrin [1]), welches anfangs ausschliesslich durch Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin und darauffolgendes Methylieren gewonnen wurde, und das Tartrazin [2]), einen gelben Wollfarbstoff, erinnert, welches man aus der wie eine Diketonsäure reagierenden Dioxyweinsäure und Phenylhydrazinsulfosäure erhält. Weiter sei an dieser Stelle auch das zu therapeutischen Zwecken, allerdings nur vorübergehend, verwendete Antithermin [3]), das Anhydrid des Condensationsproduktes von Lävulinsäure mit Phenylhydrazin, ferner die Lävulinsäure [4]) selbst angeführt, welche eine zeitlang im Textildruck beschränkte Anwendung fand.

---

1) L. Knorr, Ber. XVI, 2597.
„ XVII, 549.

2) Jahresberichte der Chemie 1887, 1202 ff.

3) Fischer, Ann. 236, 147,

4) v. Grote, Tolleus, Kehrer, Ann. 175, 181. 206, 207. Ber. XX, 1773.

Ebenso wie aus den Ketonsäuren selbst, lassen sich aus den ihnen nahestehenden Ketonen der Fettreihe Condensationsprodukte erhalten, welche nicht minder häufig in der oben angegebenen Weise benützt werden. Man denke nur an das Sulfonal [1]), welches sich als Arzneimittel der grössten Beliebtheit erfreut.

Hervorragendes Interesse beanspruchen die Ketone bezw. die Ketonsäuren für die Synthese isocyclischer, den Benzolderivaten, und für die heterocyclischer der Gruppe des Thiophens, Furfurans, Pyrrols und Pyrazols angehörender Verbindungen. So geben gewisse α-Diketone mit Alkalien behandelt Benzolderivate, nämlich Chinone [2]), während die γ-Diketone z. B. Acetonylaceton durch Behandlung mit Wasser entziehenden Mitteln in Derivate des Furfurans übergehen. Desgleichen lassen sich durch Einwirken von Phosphorsulfiden oder durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die entsprechenden Verbindungen des Thiophens und Pyrrols [3]) darstellen, während die β-Diketone mit Phenylhydrazin behandelt Derivate des Pyrazols [4]) geben.

Dass für den Verlauf all dieser Condensationsprozesse die Zahl und Stellung der im Keton bezw. in der Ketonsäure vorhandenen Carbonylgruppen zu einander und zu den Carboxyl- bezw. den Gruppen Cx Hy von wesentlichem Einfluss sind, liegt klar vor Augen. Gründet sich ja doch eben auf diese Momente die übliche Einteilung der Ketone bezw. Ketonsäuren. Betrachtet man ferner ihre Bildungsreaktionen ebenfalls unter diesem Gesichtspunkt, so gewinnen sie ein ganz besonderes Interesse, welches durch die so oft umstrittene Frage, ob und unter welchen Bedingungen die Ketonsäuren

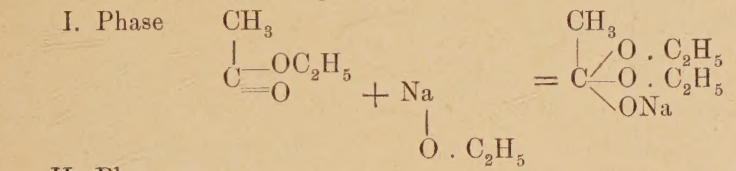
---

1) Baumann, Ber. XIX, 2808. Fromm, Ann. 253. 147.
2) v. Pechmann, Ber. XXI, 1418.
3) Paal, Ber. XVIII, 58, 367 ff. Ber. XX, 1074.
4) Knorr, Ber. XVI, 2597. Ann. 238, 137.

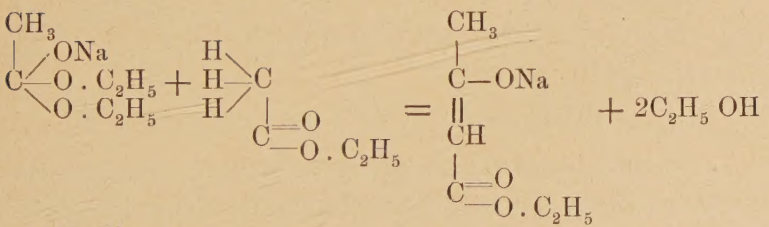
anstatt in ihrer stabilen —C—CO—C— in ihrer (labilen) tautomeren Form —C=C(C, OH) reagieren, sicherlich nicht abgeschwächt wird.

Was nun die Bildungsweisen der Ketonsäuren betrifft, so hat sich bei ihrer Darstellung vor allem die Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumäthylat auf Säureester bezw. Gemische solcher als besonders fruchtbar erwiesen, eine Reaktion, welche, wie Claisen [1]) gezeigt hat, zunächst auf der Bildung eines Derivates der Orthoessigsäure beruht, welches sich dann mit einem weiteren Molekül Essigäther unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol verbindet. Aus dem hiebei entstandenen Natracetessigester wird durch Essigsäure der Ketonsäureester in Freiheit gesetzt.

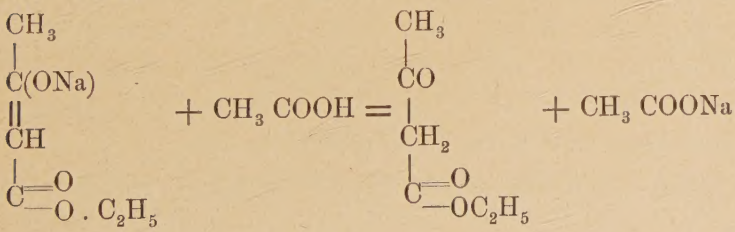
I. Phase



II. Phase



III. Phase



1) Claisen und Lowmann, Ber. XX, 651.

Schematisch einfacher lässt sich der Vorgang an einem andern Beispiel darstellen:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + H.CH_3.CO.OC_2H_5 = \begin{matrix} CO.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

Durch Verseifen lassen sich diese Äther in die zugehörigen Ketonsäuren überführen.

Nicht minder wichtig ist auch die Bildung durch Oxydation von Oxysäuren (sekundären Alkoholsäuren), welche unter Wasserabspaltung in Ketonsäuren übergehen.

$$CH_3-CH(OH)-COOH + O = CH_3-CO-COOH + H_2O$$

Milchsäure. Brenztraubensäure.

Weiterhin erhält man Ketonsäuren durch Einwirkung von Säurechloriden auf Silbercyanid und nachheriges Verseifen des Reaktionsproduktes

$$CH_3.CO.Cl + AgCN = CH_3CO.CN + AgCl$$

$$CH_3CO.CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CO.COOH + (NH_4)Cl$$

Acetylcyanid. Brenztraubensäure.

Desgleichen aus normalen Fettsäuren, welche an demselben C = Atom zweimal halogeniert sind durch Behandeln mit Silberoxyd oder Barytwasser.

$$CBr_2.(COOH)_2 + Ag_2O = CO(COOH)_2 + 2AgBr.$$

Von speziellen Darstellungsweisen verdienen die der schon erwähnten Brenztraubensäure und die der Acetondicarbonsäure [1]) hervorgehoben zu werden. Erstere entsteht ausser der schon angegebenen Bildung auch durch trockene Destillation von Weinsäure oder besser eines Gemenges von Weinsäure mit saurem Kaliumsulfat, wobei die Weinsäure durch Kohlensäureabspaltung zunächst in Glycerinsäure übergeht,

$$COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH-CO_2 = CH_2(OH)-CH(OH)-COOH$$

1) v. Pechmann, Ber. XVII, 2542.

welche dann unter Wasserabgabe Brenztraubensäure liefert, während die Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf der Abspaltung von Ameisensäure, also einem ähnlichen Vorgang, beruht.

Besonderes Interesse beanspruchen aber an dieser Stelle die verschiedenen Darstellungsmethoden der Hydrochelidonsäure [1]), welche zuerst von Haitinger und Lieben [2]) durch 30stündiges Erhitzen von Chelidonsäure (im Schöllkraut Chelidonium majus enthalten) mit Zinkspänen und verdünnter Essigsäure und darauffolgende Behandlung des so erhaltenen Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt wurde.

Zu demselben Resultat aber auf ganz anderem Wege gelangte auch Volhard [3]), welcher Bernsteinsäure 5—6 Stunden in gelindem Kochen erhielt, das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahierte und den Auszug nach Verdunstung des Lösungsmittels aus Alkohol umkrystallisierte, um schliesslich durch Behandeln mit konzentrierten Säuren oder Alkalien die Hydrochelidon-, oder wie er sie nannte, die Acetondiessigsäure zu isolieren. Später gelang es demselben Forscher, die Hydrochelidonsäure synthetisch aus Acetondicarbonsäureester durch Kochen mit Natriumalkoholat und Chloressigester und darauffolgendes Verseifen des entstandenen Tetracarbonsäureesters mit konzentrierter Salzsäure darzustellen und so ihre Konstitution unzweifelhaft festzulegen [4]). Neben dieser neuesten Synthese existiert aber auch noch ein anderes nicht minder inter-

---

1) L. Haitinger und A. Lieben, Monatshefte 5, 353 (1884).
W. Marckwald, Ber. XX, 2813. XXI, 1398.
J. Volhard, Ann. 253, 206. 267, 48.
A. Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 118.
2) Haitinger und Lieben, Monatshefte 5, 353 (1884).
3) Volhard, Ann. 253, 206. 267, 48.
4) „ „ 267, 104.

essantes Verfahren, nach welchem dieselbe Säure von W. Marckwald [1]) dargestellt wurde.

Zu diesem Zweck bediente er sich der bei der Condensation von Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehenden Furfuracrylsäure [2]), welche er durch Sprengung des in ihr enthaltenen Furfurankerns, wobei Anlagerung der Elemente des Wassers stattfindet, in eine Diketonsäure, die Propionondicarbonsäure, überführte, die, wie Volhard [3]) nachwies, mit der auf den angegebenen Wegen erhaltenen Acetondiessig- bezw. Hydrochelidonsäure identisch ist.

Von diesen Synthesen, welche zu ein und derselben Säure führten, ist wohl die zuletzt angegebene, der Zeit ihrer Entstehung nach zweite, die für vorliegende Arbeit interessanteste, da hier, wie bei der Bildung des Acetonylacetons aus Pyrotritarsäure [4]), eine Ketonsynthese aus einem den Furfurankern enthaltenden Körper gelang, während bisher, wie schon oben bemerkt, vorwiegend die umgekehrte Reaktion die Überführung eines Ketons in ein Furfuranderivat geglückt war.

Es schien daher angezeigt, zu versuchen, ob sich dieses Verfahren nicht verallgemeinern und zur Darstellung von Diketonsäuren verwenden lasse.

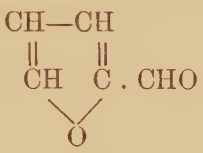
Diese Erwägung veranlasste Ludwig und Kehrer dazu, den Versuch Marckwald's auf die Lävulinsäure zu übertragen, welche, neben ihrer grossen Reaktionsfähigkeit, noch von besonderer Wichtigkeit als Erkennungsmittel für Kohlehydrate ist. — Die δ-Pentosen ausgenommen [5]), geben sämtliche wirkliche Kohlehydrate, mit starker Mineralsäure speziell Salzsäure gekocht, Lävulinsäure. — Und in der That, sobald

1) W. Marckwald, Ber. XX, 2813. XXI, 1398.
2) Baeyer, Ber. X, 357.
3) Volhard, Ann. 253, 206.
4) Paal, Ber. XVII, 2766. XVIII, 58.
5) Diese gehen beim Kochen mit Säure in Furfurol über.

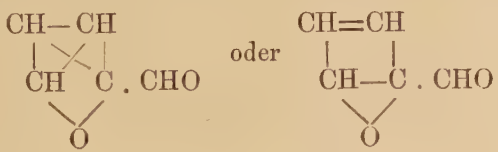
die Condensation des Furfurols mit der Lävulinsäure und die nachherige Sprengung des Furfurankerus unter Anlagerung der Elemente des Wassers gelang, musste man auf diesem Weg eine neue Diketonsäure erhalten.

Dieses Vorhaben versprach um so mehr zu glücken, als eine ähnliche Condensation mit Benzaldehyd und Lävulinsäure von Erdmann [1]) und Erlenmayer [2]) mit Erfolg ausgeführt und damit an der Möglichkeit, eine Furfurallävulinsäure zu erhalten, kaum zu zweifeln war.

Ferner war durch die Arbeiten W. Marckwald's [3]) festgestellt worden, dass das Furfurol notwendig die Formel

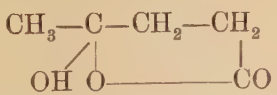


haben müsse und nicht, wie zum Teil angenommen wurde, nach dem Typus



gebaut sei.

Die ebenfalls offene Frage, ob die Lävulinsäure als β-Acetopropionsäure $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$ oder als Hydroxylaceton



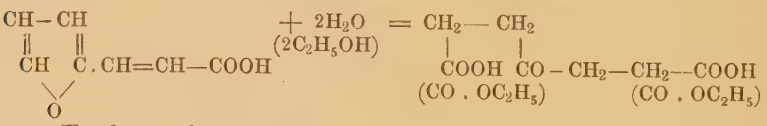
aufzufassen sei, konnte bei der beabsichtigten Condensation mit Furfurol zunächst nicht in Frage kommen, da hiebei nur

1) Erdmann, Ber. XVIII, 3441. Ann. 254, 182.
2) Erlenmayer, Ber. XXIII, 74.
3) W. Marckwald, Ber. XX, 2813. XXI, 1398.

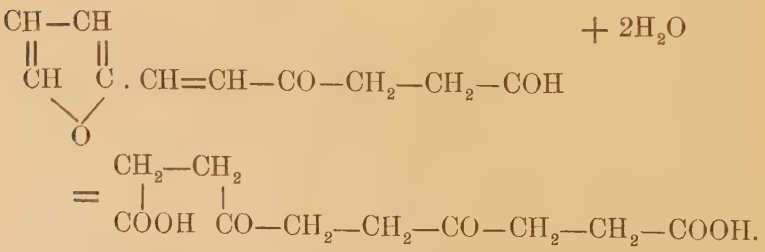
die CH_3-Gruppe der Lävulinsäure in Mitleidenschaft gezogen wird.

Die ersten Versuche über Darstellung einer Furfurallävulinsäure veröffentlichten Ludwig und Kehrer [4]) in den Berliner Berichten, während später von Kehrer und Kleberg [5]) an der gleichen Stelle Näheres über den verschiedenen Verlauf der Condensation in saurer oder alkalischer Lösung, wobei zwei isomere die β- und die δ-Furfurallävulinsäure entstehen, mitgeteilt wurde.

Da hiemit die erste Schwierigkeit, welche Beschaffung und Konstitution der Furfurallävulinsäuren hätten bieten können, beseitigt war, lag nichts im Weg auf einen der neuen Körper das Verfahren W. Marckwald's anzuwenden, zumal bei der δ-Furfurallävulinsäure die Bildung des zu erwartenden Diketonsäureesters genau ebenso verlaufen kann, wie jene des Propionondicarbonsäureesters aus der Furfuracrylsäure [3]):



Furfuracrylsäure. Propionondicarbonsäure.



Dieser Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Kehrer unternahm, unterzog ich mich um so williger, als die Säure, die man hiebei erhalten musste, wegen

1) Ludwig und Kehrer, Ber. XXIV, 2776, 4104.
2) Kehrer und Kleberg, Ber. XXVI, 345.
3) W. Marckwald, Ber. XX, 2813. XXI, 1398.

ihrer Konstitution — analoge Gruppierung der Carbonylgruppen wie im Acetonylaceton — und wegen ihrer Beziehung zur Lävulinsäure nach verschiedenen Richtungen Interesse beanspruchen und sich zu zahlreichen Reaktionen eignen durfte.

Darstellung der δ-Furfurallävulinsäure.

Das Verfahren von Ludwig und Kehrer [1]), nach welchem ich anfangs arbeitete, gab trotz grossen Aufwandes an Zeit und Mühe nur geringe Ausbeuten, so dass ich mich genötigt sah, entweder einen andern Weg einzuschlagen, oder doch den bisher bekannten so zu modifizieren, dass er bessere Erfolge versprach.

Zunächst sah ich von der mechanischen Trennung der δ-Furfural- und der zugleich entstehenden β-δ-Difurfurallävulinsäure ganz ab und versuchte diese mit einem Lösungsmittel zu bewerkstelligen. Obgleich, wie zum Teil schon früher beobachtet, mit den bekannten organischen Lösungsmitteln keine, mit Wasser vorerst nur geringe Erfolge erzielt wurden, so entschloss ich mich trotzdem zur Anwendung des letzteren in der später als richtig erkannten Vermutung, dass nur die schmierige Beschaffenheit des Condensationsproduktes das Arbeiten mit Wasser erschwere.

Diesem Übelstand liess sich aber rasch durch Verminderung der grossen Alkoholmenge, wie sie Ludwig und Kehrer bei der Darstellung der δ-Furfurallävulinsäure benützten, abhelfen. Denn in dem Masse wie diese abnimmt, wird die Verharzung kleiner und das Reaktionsprodukt leichter zum Erstarren gebracht.

Nach zahlreichen, zeitraubenden Versuchen gelang es mir die δ-Furfurallävulinsäure in nicht zu langer Zeit und in verhältnismässig befriedigenden Ausbeuten in folgender Weise herzustellen.

---

1) Ludwig und Kehrer, Ber. XXIV, 2776.

46,4 g ($^2/_5$ Moleküle) Lävulinsäure in 500 ccm Wasser gelöst, wurden in einem 2 Liter-Kolben mit einer Lösung von 38,4 g ($^2/_5$ Moleküle) Furfurol in 50 ccm Alkohol (96 Vol. Proc.) auf 56° erhitzt und sodann mit 30 g Natronhydrat in 300 ccm Wasser versetzt; falls die Temperatur des Gemenges hiebei — wie gewöhnlich bei Anwendung kalter Lauge — unterhalb 60° blieb, erhitzte ich bis dahin. Diese Temperatur erhielt sich, auch nach sofortigem Entfernen der Flamme, meistens genau 5 Minuten auf der bezeichneten Höhe. Nach Ablauf dieser Zeit rief ein Tropfen der Flüssigkeit, wie schon früher angegeben [1]), auf blauem Lakmuspapier deutlich grüne Färbung hervor.

Nachdem das Gefäss unter dem Wasserhahn möglichst schnell auf die Temperatur des Leitungswassers abgekühlt worden, goss ich die Lösung in eine geräumige Schaale und setzte unter beständigem Umrühren solange verdünnte reine Salzsäure (1 Vol. konc. reine HCl : 4 Vol. H_2O) hinzu, bis keine Trübung mehr entstand. Den gesamten, ausfallenden, zunächst öligen Niederschlag brachte ich nach einigem Stehen unter der Flüssigkeit durch anhaltendes Rühren zum Erstarren und vereinigte ihn mit den aus den sauren Mutterlaugen nach längerem Stehen sich abscheidenden Anteil, zerkleinerte die Masse in der Reibschaale und befreite sie durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure.

Das anfangs gelb gefärbte beim Liegen an der Luft braun werdende Produkt — ein Gemenge von δ-Furfural- und β-δ-Difurfurallävulinsäure — behandelte ich behufs Trennung beider wiederholt mit heissem, aber nicht kochendem Wasser,

---

1) Ludwig und Kehrer, Ber. XXIV, 2776.

Hofacker und Kehrer, Ber. XXVIII, 918. — Die Ursache der Grünfärbung beruht offenbar auf dem Umstand, dass die stark alkalische, grün opaleszierende Lösung an sich eine eigentümlich gelb-weinrote Farbe zeigt, durch welche das blaue Lakmuspapier grün erscheint.

wobei vorwiegend die δ-Säure in Lösung geht, diese Behandlung wird solange fortgesetzt, bis die Wolken- bezw. Schlierenbildung, welche von der in heissem Wasser schmelzenden Substanz ausgeht, aufhört und der Rückstand (β-δ-Difurfurallävulinsäure) im heissen Wasser nicht mehr schmilzt.

Die aus den erkalteten wässrigen Auszügen ausfallende Säure unterwirft man nun wiederholt derselben Behandlung [1]), hiebei empfiehlt es sich auf stark kochendem Wasserbad zu arbeiten, um zunächst eintretendes Stossen zu verhindern und dann eine sorgfältige Trennung des wässrigen hellgelb gefärbten Auszugs (δ-Furfurallävulinsäure) von der am Boden liegenden dunkler gefärbten öligen Schicht (noch anhaftende β-δ-Difurfurallävulinsäure) zu bewirken, was, falls die Flüssigkeit nicht zu heiss geworden ist, bei einiger Übung durch Dekantieren bezw. Filtrieren durch einen Baumwollbausch leicht zu erreichen ist.

Nachdem man solange aus Wasser umkrystallisiert hat (meistens 3—4mal), bis sich die Säure ohne öligen Rückstand löst, digeriert man 2—3 Stunden mit frisch geglühter reiner Tierkohle, filtriert durch einen Heisswassertrichter und lässt erkalten, von Vorteil ist es hiebei die Säure aus der Lösung auszurühren, da sie sich dann nicht nur schneller abscheidet, sondern auch wesentlich reiner wird, als beim blossen Absitzenlassen aus der heissen Lösung.

Die so gewonnene Säure bildet büschelförmig vereinigte, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116° [2]), dieser bleibt derselbe, auch wenn man die Säure behufs weiterer Reinigung noch mit viel Äther oder mit einem Äther-Alkoholgemenge und Tierkohle umkrystallisiert, wobei sie in

---

1) Ein Versuch, die Säure im strömenden Wasserdampf überzutreiben, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

2) Ber. XXIV, 2776. Kehrer und Ludwig fanden den Schmelzpunkt der noch nicht ganz reinen Säure bei 113°.

den von Ludwig und Kehrer[1]) beschriebenen, langen weissen bezw. ganz schwach gelblichen Prismen erhalten wird. Zum Schluss aus heissem Benzol krystallisiert, erhielt ich sie in schneeweissen Nadeln.

Bei genauem Einhalten obiger Vorschrift beträgt die Ausbeute aus vier gleichzeitig angestellten Versuchen regelmässig ca. 296 g lufttrockenen Rohproduktes, welche nach der Reinigung nur 20—22 g zur weiteren Verarbeitung genügend reiner δ-Furfurallävulinsäure geben.

Ein einziges Mal gelang es mir, diese geringe Ausbeute zu steigern und zwar erhielt ich aus 8 Condensationen 66 g reine δ-Säure.

Überhaupt konnte ich erst, nachdem ich die Condensation öfter wiederholt hatte, mit Sicherheit auf die angegebene Ausbeute rechnen, da trotz sorgfältigsten Arbeitens die Qualität und Quantität des Rohproduktes, sowie der Verlauf der Reaktion manchmal sehr zu wünschen übrig liessen.

Die δ-Furfurallävulinsäure giebt mit Jodjodkaliumlösung und Alkali behandelt charakteristische Jodoformreaktion, mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt nach einigem Stehen Silberspiegelbildung, mit Fehling'scher Lösung tritt nach längerem Kochen Reduktion, mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung weinrote, mit konzentrierter Schwefelsäure rot-gelbe Färbung ein.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung führte ich die δ-Säure fast quantitativ in die von Kehrer und Kleberg[2]) beschriebene δ-Furfuryllävulinsäure über, welche bei 98° schmilzt und aus heissem Wasser in langen durchsichtigen Nadeln krystallisiert.

---

1) Kehrer und Ludwig, Ber. XXIV, 2777.
2) Kehrer und Kleberg, Ber. XXVI, 351.

Analyse:

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden
C = 61,22%	61,07%
H = 6,12%	6,79%

Das Calciumsalz $(C_{10}H_{11}O_4)_2\,Ca + H_2O$ scheidet sich aus der Mutterlauge als amorphe weisse Masse ab und verliert bei 100° sein Wasser.

Analyse:

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_4)_2\,Ca + H_2O$	Gefunden
CaO = 12,50%	12,92%
H_2O = 4,02%	3,64%

Das ebenfalls dargestellte perlmutterglänzende Zinksalz, das blau-grüne Kupfer- und das amorphe Silbersalz kamen, weil nur in ganz geringen Mengen dargestellt, nicht zur Analyse; wie ich überhaupt jede weitere Untersuchung dieser Säure unterliess, um für den Hauptzweck der Arbeit — die Öffnung des Furfurankerns — möglichst viel von dem ohnehin so schwer zu beschaffenden Material zu erübrigen.

Sprengung des Furfurankerns.

Bei der Öffnung des Furfurankerns gieng ich in derselben Weise zu Wege, wie W. Marckwald bei der Furfuracrylsäure [1]), indem ich die alkoholische Lösung der δ-Furfurallävulinsäure mit Salzsäuregas sättigte, um dadurch die gewünschte Spaltung und damit den Ester der neuen Diketonsäure zu erhalten.

Ein Vorversuch, den Kehrer und Kleberg [2]) in dieser Hinsicht unternommen hatten, stellte zwar das Gelingen der Reaktion in Aussicht, aber bei der Wiederholung desselben fand ich, dass infolge der auftretenden starken Verharzung das Arbeiten ziemlich erschwert wird, und sich Anfang und

1) W. Marckwald, Ber. XX, 2813.
2) Kehrer und Kleberg, Ber. XXVI, 351.

Ende der Reaktion nicht sicher festlegen lässt. Es gelang mir daher erst nach einiger Übung einen festen Körper, wenn auch nur in äusserst kleinen Mengen, wie folgt, zu isolieren.

Ich leitete in eine Lösung von 10 gr δ-Furfurallävulinsäure in 50 g Alkohol (96%ig) einen kräftigen Strom trockenen Salzsäuregases ein; die hiebei sich stark erhitzende Flüssigkeit nimmt in Kürze eine braune, dann schön dunkel olivgrüne schliesslich schwarze Farbe an; das Ganze wird nun unter fortwährendem Einleiten von Salzsäuregas noch ca. 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, langsam abgekühlt und solange dem Salzsäuregasstrom ausgesetzt, bis das schwarze, stark harzige Gemisch einen deutlichen Stich ins Violette zeigt, was ungefähr nach 30 Minuten der Fall ist und womit die Reaktion als beendet angesehen werden kann.

Die Reaktionsmasse wurde einige Stunden sich selbst überlassen und sodann auf dem Wasserbad von überschüssigem Alkohol und Salzsäure befreit, der Rückstand mit Natronlauge (zum Schluss mit Sodalösung) alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, nachdem die vorhandene Harzmasse möglichst zerkleinert worden war. Die mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten durch dunkelbraune harzige Schmieren, verunreinigte Blättchen, welche ich anfangs, um sie von den gröbsten Verunreinigungen zu befreien, auf Filtrierpapier aufstrich und dann wieder aus Äther umkrystallisierte. Dieses Verfahren setzte ich solange fort, bis der Körper rein war. Zur Vermeidung von Verlusten extrahierte ich das benützte Filtrierpapier mit Äther, um diese Auszüge ebenfalls in der angegebenen Weise so gut wie möglich zu reinigen.

Später gelang die Reinigung des von Äther vollkommen befreiten Produktes — durch Abpressen zwischen Filtrierpapier oder Stellen in die Sonne zu erreichen — mit leicht flüchtigem, heissem Petroläther. Die Verunreinigung bleibt als gelbbraune

harzige Masse am Boden des Gefässes, während aus den dekantierten farblosen Lösungen sich in kürzester Zeit schneeweisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 46° abscheiden.

Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel des Diäthyläthers einer 4—7-Dekandiondisäure (γ-γ-Diketosebacin-, normale Dilävulin- oder Acetonylacetondiessigsäure) [1]):

$$COOC_2H_5—CH_2-CH_2—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_2-CH_2—COOC_2H_5$$

Analyse: (Diese sowie sämtliche folgende Elementaranalysen sind nach Küster berechnet.)

Berechnet für $C_{14}H_{22}O_6$	Gefunden
C = 58,71%	58,74%, 58,86%, 58,75%
H = 7,75%	7,84%, 7,89%, 7,82%

Der Ester löst sich äusserst leicht in Äther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther, nicht in Wasser, in welchem er beim Erhitzen zu einem schwach gelb gefärbten Öl zusammenschmilzt.

Beim langsamen Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung des reinen Körpers erhält man grosse, farblose, wasserhelle, aufeinander gelagerte, anscheinend rhombische Tafeln.

Der Äthylester besitzt ausserordentlich bitteren Geschmack. Die mit ihm vorgenommene Ketonreaktion mit Eisenchlorid [1]) ergab dunkel-gelb-rote Färbung.

Die Ausbeuten sind, wie schon oben bemerkt, leider sehr gering und auch bei gleichmässigem Arbeiten schwankend.

Bestenfalls erhielt ich aus 10 g δ-Furfurallävulinsäure 3 bis 3,5 g Rohprodukt, das bei der Manipulation des Aufstreichens natürlich noch mehr zusammenschmolz. Die Ursache dieser geringen Ausbeute fand sich im Verlauf der Arbeit

1) Vergl. H. Erdmann, Ber. XXIV, 3204.
2) Claisen, Ann. 281, 308.

schliesslich darin, dass das bei der Behandlung mit Salzsäuregas entstehende schwarze Harz den Ester zu fest umschliesst, als dass dieser beim Ausschütteln vom Äther aufgenommen wurde. Nachdem ich die Extraktion jenes Harzes — leider ohne Erfolg — mit verschiedenen Lösungsmitteln versucht und inzwischen die Verseifbarkeit des Esters mit Salzsäure kennen gelernt hatte, behandelte ich das Harz mit konc. Salzsäure, wobei es mir gelang, den noch vorhandenen Ester sofort zu verseifen und das Harz völlig zu verkohlen, ein Umstand, dem ich später die direkte Darstellung der Diketonsäure verdankte.

Darstellung der 4—7-Dekandiondisäure.

Die Verseifung des Esters gelingt am besten durch kurzes Erhitzen mit wenig conc. reiner Salzsäure auf dem Wasserbad; der je nach dem Ausgangsmaterial mehr oder weniger dunkel gefärbte Kolbeninhalt wird durch Abdampfen von überschüssiger Salzsäure befreit und die sich aus dem erkalteten Rückstand nach kurzer Zeit als Krystallbrei abscheidende Säure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser, schliesslich unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Weit weniger glatt verläuft die zuerst versuchte Verseifung des normalen Dilävulinsäurediäthylesters mit alkoholischem Kali; insbesondere bei zu langem Erwärmen und Überschuss von Alkali [1]), man erhält nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein selbst im Vacuumexsiccator nur sehr schwer erstarrendes Produkt, das ich vermöge seines verschiedenen Verhaltens Äther gegenüber anfangs als ein Gemenge zweier Säuren ansah, welches aber, wie ich bald fand, aus normaler Dilävulinsäure und dem sauren Diäthylester dieser Säure bestand, welch letz-

1) Dieser mir anfänglich nicht bekannte Umstand verursachte einen erheblichen Verlust an dem so mühsam zu beschaffenden Material, wodurch die Arbeit wesentlich verzögert wurde.

terer mit der von mir in den Berliner Berichten [1]) angegebenen Säure vom Schmelzpunkt 89—90° identisch ist.

Die oben verzeichnete Beobachtung, dass aus dem bei der Estrifikation entstehenden Harz durch Behandeln mit Salzsäure die Diketonsäure direkt gewonnen werden kann, veranlasste mich, von der Estrifikation durch gasförmige Salzsäure überhaupt abzusehen und, wie folgt, zu verfahren.

10 g δ-Furfurallävulinsäure erhitzte ich mit 20 g Alkohol und 15 g conc. reiner Salzsäure zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler, wobei das Reaktionsgemisch sich ebenfalls zuerst bräunt und schon nach kurzer Zeit schwarz wird. Hierauf wird die Masse, welche im Vergleich mit der bei der Estrifikation erhaltenen nur ganz wenig Verharzung zeigt, in einer Abdampfschaale unter Zusatz von noch etwas Salzsäure fast zur Trockene gedampft, mit Wasser aufgenommen und von dem gebildeten Harz abfiltriert. Der wässrige Auszug wird dann behufs Entfernung der überschüssigen Salzsäure noch einige Male mit Wasser abgedampft und schliesslich, wie oben angegeben, mit Tierkohle gereinigt. Die Harzmasse wurde behufs vollkommener Verseifung wiederholt mit Salzsäure in der bezeichneten Weise behandelt.

Dieser Weg ermöglichte es, in kurzer Zeit und mit geringer Mühe aus 10 g δ-Furfurallävulinsäure ca. 8 g Diketonsäure darzustellen.

Die neue Diketon- normale Dilävulinsäure schmilzt bei 156—157°, sublimiert nicht und lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren, sie ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Chloroform auch bei längerem Erhitzen fast unlöslich; von Alkohol, Aceton, Essigäther wird sie in der Kälte wenig, in der Wärme leicht aufgenommen.

---

1) Hofacker und Kehrer, Ber. XXVIII, 918.

Aus heissem Wasser krystallisiert die Säure in glänzenden, schneeweissen Blättchen oder Schüppchen.

Sie schmeckt und reagiert stark sauer, färbt sich mit conc. reiner Schwefelsäure schwach gelb, verbrennt auf dem Platinblech mit weissem Rauch ohne charakteristischen Geruch; beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung findet starke Reduktion unter Bräunung der Flüssigkeit statt; mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt, tritt nach einiger Zeit deutliche Silberspiegelbildung auf; mit Jodjodkaliumlösung und Alkali versetzt giebt die Säure charakteristische Jodoformreaktion, ebenso färbt sie sich mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung gelb rot.

Analyse:

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6$	Gefunden	
C = 52,15%	52,16%	52,10%
H = 6,13%	6,27%	6,19%

Die Säure zeigt in manchen Eigenschaften unverkennbare Ähnlichkeit mit der Hydrochelidon- (Acetondiessig-Propionondicarbon)säure.

Salze der normalen Dilävulinsäure.

Ammoniumsalz:

Eine Portion der Säure wird in möglichst wenig Wasser unter Zusatz von Ammoniak bis eben zur neutralen Reaktion gelöst. Bei längerem Stehen an der Luft, wobei darauf geachtet wurde, dass die Lösung neutral blieb, scheidet sich das Ammonsalz als schwach gefärbter Körper ab, der stark vergrössert krystallinische Struktur zeigt.

Analyse:

0,4322 g Substanz gaben beim Glühen, nach vorausgegangener Behandlung mit Platinchlorid, 0,3205 g Pt (entsprechend 0,04615 g N).

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6(NH_4)_2$	Gefunden
N = 10,61%	10,67%

Von dem zu einem besonderen Zweck dargestellten Kaliumsalz wurde eine Analyse nicht ausgeführt, wohl aber liess sich feststellen, dass das Salz gut — in Blättchen — krystallisiert.

Neutrales Calciumsalz:

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit frisch aufgeschlämmtem Calciumcarbonat einige Zeit digeriert. Die vom Calciumcarbonat abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbad konzentriert und die sich beim Verdunsten abscheidende weisse amorphe Masse aus Wasser umkrystallisiert. Bei starker Vergrösserung konnte man büschelförmig vereinigte, nach aussen zugespitzte Nädelchen erkennen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und enthält Krystallwasser. Bei der Bestimmung desselben ergab sich, dass es erst bei 140—150° vollständig entweicht.

Analyse:

1) 0,2919 g lufttrockene Substanz verloren bei 150° 0,0334 g Wasser und gaben geglüht 0,0549 g CaO.
2) 0,3082 g lufttrockene Substanz gaben geglüht 0,0568 g CaO.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6Ca + 2H_2O$	Gefunden	
	I	II
Ca = 13,11%	13,43%	13,16%
H_2O = 11,81%	11,44%	——

Saures Calciumsalz:

Eine abgewogene Menge des neutralen Kalksalzes wurde mit der wässrigen Lösung der berechneten Menge Diketonsäure versetzt, eingeengt und zum Krystallisieren gebracht. Das sich abscheidende krystallinische weisse Pulver wurde aus Wasser umkrystallisiert. Beim Trocknen zwischen 100—110° bräunte sich das Salz. Krystallwasser ist nicht vorhanden.

Analyse:

0,2539 g Substanz gaben beim Glühen 0,0287 g CaO.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_6)_2Ca$	Gefunden
Ca = 8,03%	8,07%

Baryumsalz:

Beim Eindampfen des durch Digerieren mit kohlensaurem Baryt dargestellten Baryumsalzes erhält man eine gummiartige Masse, die mit Wasser aufgenommen im Vacuumexsiccator zu einem weissen, pulverigen Körper erstarrt und unter dem Mikroskop krystallinische Struktur zeigt. Das Salz ist in Wasser löslich und enthält Krystallwasser, welches bei 100—120° entweicht.

Analyse:

1) 0,2208 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0114 g Wasser und gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,1332 g Ba SO_4.
2) 0,3200 g lufttrockenes Baryumsalz gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,1938 g Ba SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6Ba + H_2O$	Gefunden	
	I	II
Ba = 35,76%	35,46%	35,60%
H_2O = 4,70%	5,16%	——

Zinksalz:

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit überschüssigem Zinkcarbonat eine Zeit lang digeriert. Beim Eindampfen schied sich das Zinksalz in kleinen, silberweissen Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisiert wurden.

Analyse:

1) 0,4000 g Substanz verloren selbst bei 180° kein Wasser und gaben 0,1355 Zn S.
2) 0,2419 g Substanz gaben 0,0803 g Zn S.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6Zn$	Gefunden	
	I	II
Zn = 22,28%	22,73%	22,27%

Silbersalz:

Aus der mit Ammoniak streng neutralisierten wässrigen Lösung der Säure wurde mittelst Silberlösung das Silbersalz ausgefällt, welches sich als weisser, käsiger Niederschlag abscheidet und vom Licht gebräunt wird.

Analyse:

1) 0,4631 g Silbersalz gaben nach dem Glühen 0,2259 g Ag.
2) 0,3988 g „ „ „ „ „ 0,1944 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6Ag_2$	Gefunden	
	I	II
Ag = 48,62%	48,77%	48,74%

Die Lösung des Zinksalzes der Dilävulinsäure giebt mit Kupfersulfat versetzt blaugrünen, mit Eisenchlorid gelbbraunen, mit essigsaurem Blei gelblich weissen, mit Quecksilberchlorid weissen käsigen Niederschlag.

Titration der normalen Dilävulinsäure.

Die Titration, welche mit $^1/_2$ Normal-Ammoniak ausgeführt wurde, bestätigte die doppelte Basizität der Säure vollauf.

1,9160 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 33,6 ccm $^1/_2$ Normal-Ammoniak, während 33,32 ccm berechnet waren.

Der geringe Überschuss an Ammoniak, der gebraucht wurde, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass die Normallösung zwar frisch aber nicht unmittelbar vor dem Versuch hergestellt war.

Darstellung des Dimethylesters der normalen Dilävulinsäure.

Wie der Diäthylester, so lässt sich auch der Dimethylester direkt aus der δ-Furfurallävulinsäure erhalten, indem man

die methylalkoholische Lösung derselben mit Salzsäuregas behandelt.

Die Farbenerscheinungen erfolgen analog den dort angegebenen, wie überhaupt die ganze Darstellungsweise dieselbe ist. Auch erhält man keine besseren Ausbeuten wegen der geringen Löslichkeit des Dimethylesters in kaltem Äther, was seine Isolierung aus den alkalischen Mutterlaugen bedeutend erschwert.

Ungleich rascher erhält man ihn, wenn man reine Disäure in genügender Menge Methylalkohol löst und die Lösung während einer halben Stunde einem kräftigen Salzsäuregasstrom aussetzt, wobei sich starke Erwärmung bemerkbar macht. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure hinterbleibt beim Abkühlen der Ester, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in büschelförmigen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 98° [1]) erhalten wird.

Der Dimethylester besitzt ebenfalls charakteristischen bitteren Geschmack, aber bei weitem nicht in dem Mass wie der Diäthylester, er reagiert neutral und giebt mit konzentrierter Schwefelsäure Gelbfärbung. In heissem Wasser, Äther, Äthyl- und Methylalkohol, dessgleichen in heissem Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff ist der Ester leicht löslich, in kaltem Petroläther ist er nicht, in heissem nur schwer löslich.

Analyse:

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$	Gefunden	
C = 55,79%	55,48%	55,55%
H = 7,02%	7,14%	7,16%

Dihydrazon der normalen Dilävulinsäure.

Um die Richtigkeit meiner Annahme, dass die vorliegende Säure eine Diketonsäure sei, zu begründen, liess sich zunächst

1) Hofacker und Kehrer, Ber. XXVIII, 920.

Phenylhydrazin und später auch Hydroxylamin auf dieselbe einwirken.

Zur Darstellung des Dihydrazons versetzt man am besten eine wässrige Lösung der Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Essigsäure gelöst. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dihydrazon in Form von Öltropfen ab, die beim Einstellen des Gefässes in Eis erstarren. Zum Umkrystallisieren der frischen Substanz eignet sich am besten Benzol, das mit ganz wenig Alkohol versetzt wurde. Man erhält hiebei das Dihydrazon als hellgelb gefärbtes, schwach krystallinische Beschaffenheit zeigendes Pulver, welches sich über Schwefelsäure ebenso wie an freier Luft rasch zersetzt, was sich auch in der Analyse bemerkbar machte.

Leicht löslich ist es in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und schmilzt zwischen 111—112°.

Analyse:

1) 0,2063 g Substanz gaben bei 23° und 738 (734,7 corr.) mm Druck 26 ccm Stickstoff.
2) 0,1962 g Substanz gaben bei 26° und 741 (737,5 corr.) mm Druck 23,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_4N_4$	Gefunden	
	I	II
N = 13,68%	13,88%	13,27%

Dihydrazon des Diäthylesters.

Ein Versuch, dieses Dihydrazon ebenso herzustellen wie das der Säure, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Desshalb erhitzte ich den Diäthylester der Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne jegliches Lösungsmittel 3 bis 4 Minuten auf freier Flamme, wobei sich starke Wasserabscheidung bemerkbar macht. Das zunächst harzige, über Eis erstarrende Reaktionsprodukt wurde aus heissem Al-

kohol umkrystallisiert, nach dem Erkalten rasch abgesaugt und mit kaltem Alkohol schliesslich etwas Äther gewaschen. Das so erhaltene nur ganz schwach gelb gefärbte Krystallpulver besteht anscheinend aus Prismen und schmilzt bei 104—105°, gleichgültig ob rasch oder langsam erhitzt.

Das Dihydrazon des Diäthylesters ist in heissem Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, schwer dagegen in heissem Petroläther; in Alkalien unlöslich, zersetzt es sich bei der Behandlung mit Mineralsäuren. Wird es an freier Luft oder über Schwefelsäure aufbewahrt, so zersetzt es sich ebenfalls, aber weit weniger rasch als das Säuredihydrazon.

Analyse:

1) 0,3144 g Substanz gaben bei 26° und 740,5 (737,02 corr.) mm Druck 34,95 ccm Stickstoff.
2) 0,2932 g Substanz gaben bei 26° und 740,5 (737,02 corr.) mm Druck 32,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{26}H_{34}O_4N_4$	Gefunden	
	I	II
$N = 12{,}04\%$	$12{,}36\%$	$12{,}29\%$

Dihydrazon des Dimethylesters.

Das Dihydrazon des Dimethylesters wurde ganz ebenso dargestellt, wie das des Diäthylesters.

Die beim längeren Stehen über Eis erstarrte Masse wurde aus heissem Petroläther umkrystallisiert, dem soviel Alkohol zugesetzt wurde, als eben zur Lösung des Dihydrazons nötig war.

Hiebei erhält man den Körper, der unter dem Mikroskop in Blättchen erscheint, fast weiss mit dem Schmelzpunkt 105° (ebenso bestimmt wie oben). Das Dimethylesterdihydrazon ist in kaltem oder warmem Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, schwer in Petroläther. Seine Zersetzlichkeit beim Aufbewahren ist dieselbe wie beim Äthylesterdihydrazon, wie es auch in seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren diesem gleicht.

Analyse:

1) 0,3040 g Substanz gaben bei 26° und 738,5 (735,5 corr.) mm Druck 35,4 ccm Stickstoff.
2) 0,2484 g Substanz gaben bei 25° und 737,5 (734 corr.) mm Druck 28,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_4N_4$	Gefunden	
	I	II
$N = 12{,}81\%$	12,91%	12,80%

Dioxim der normalen Dilävulinsäure.

Weniger glatt als die Darstellung des Dihydrazons verlief die des betreffenden Dioxims der Säure, indem sich weder die Arbeitsweise von Dollfuss [1]) (Lösen der Ketonsäure in Natronlauge, Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin und nachheriges Ausfällen mit Schwefelsäure), noch die von Rieschbieth [2]) (Versetzen der Säure mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins, darauffolgendes Zufügen von soviel Natriumcarbonat, als das Chlor des salzsauren Hydroxylamins erfordert und Stehen lassen unter Abkühlung), noch die von Volhard [3]) (Behandlung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin) auf die normale Dilävulinsäure anwenden liess.

Schliesslich gelang die Darstellung des Säuredioxims, indem man eine abgewogene Menge Dilävulinsäure mit Natronlauge eben neutralisierte und das berechnete salzsaure Hydroxylamin, in möglichst wenig Wasser gelöst, zusetzte. Nach längerem Stehen (12—24 Stunden) schied sich das Oxim als schneeweisse Krystallmasse ab, die bei 164—165° unter vorausgehender Bräunung und Zersetzung schmolz.

1) Dollfuss, Ber. XXV, 1932.
2) Rieschbieth, Ber. XX, 2669.
3) Volhard, Ann. 253, 224.

Das Dioxim, das in farblosen Prismen krystallisiert, ist in kaltem Wasser nicht löslich, leicht dagegen in heissem. Behufs vollständiger Reinigung wurde das Oxim, da es in heissem Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther nur sehr schwer löslich ist, mit heissem absoluten Alkohol gewaschen, um etwa noch anhaftende unveränderte Diketonsäure oder sonstige Verunreinigungen zu beseitigen.

Diese Art der Reinigung ist dem Umkrystallisieren aus heissem Schwefelkohlenstoff, in welchem das Oxim leicht löslich ist, aus dem Grunde vorzuziehen, weil das Oxim an und für sich schon in fast ganz reinem Zustand erhalten und dabei das unliebsame Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff vermieden wird.

Das Oxim reagiert sauer und ist in Alkalien und Säuren leicht löslich.

Analyse:

1) 0,2506 g Substanz gaben bei 24° und 740,5 (737,5 corr.) mm Druck 23 ccm Stickstoff.
2) 0,4867 g Substanz gaben bei 21° und 726,5 (723,5 corr.) mm Druck 48 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_6N_2$	Gefunden	
C = 46,12%	45,82%	
H = 6,19%	6,32%	
N = 10,79%	10,28%	10,95%

Silbersalz des Säuredioxims.

Das Säuredioxim wurde mit Ammoniak scharf neutralisiert, nach dem Zugeben von salpetersaurem Silber schied sich das Silbersalz als weisse amorphe Masse ab, die sich beim Stehen an der Luft bräunte. Ein Versuch, das Salz aus Wasser umzukrystallisieren misslang, da es sich beim Erwärmen schwärzte.

Analyse:

0,2264 g Silbersubstanz gaben nach dem Glühen 0,1029 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6N_2Ag_2$	Gefunden
$Ag = 45{,}57\%$	$45{,}45\%$

Bei einer Titration des Säuredioxims mit $^1/_2$ Normalammoniaklösung waren zur Neutralisation von 0,3206 g Säuredioxim 5,5 ccm Normallösung erforderlich, während die Berechnung 5,01 ccm verlangte, die Differenz zwischen beiden Werten dürfte sich wohl darauf zurückführen lassen, dass die Normalflüssigkeit nicht unmittelbar vor dem Versuch hergestellt wurde.

Dioxim des Diäthylesters.

Da ein Versuch, das Dioxim des Diäthyläthers analog darzustellen wie das des Säuredioxims, misslang, so versuchte ich es mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin, welche nach den Angaben Volhards [1]) bereitet wurde.

Zu diesem Zweck reibt man die berechneten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Kali alcoh. depur. jedes für sich mit einigen Tropfen Wasser an und nimmt sie in etwa der dreifachen Menge von 96%igem Alkohol auf, die so erhaltenen Emulsionen werden vermischt und von dem rasch sich abscheidenden Chlorkalium abfiltriert.

Mit dieser Lösung wurde der Diäthylester übergossen und dann ca. 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Oxim aus der alkoholischen Lösung ab, welches, aus Wasser umkrystallisiert, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 129—130° bildet. Das Oxim reagiert schwach sauer und löst sich in Säuren und Alkalien auf, es ist ferner leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther. Bei längerem Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure bräunt es sich leicht.

---

1) Volhard, Ann. 253, 224.

Analyse:

0,1907 g Substanz gaben bei 21° und 739,5 (736,5 corr.) mm Druck 15 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{24}O_6N_2$	Gefunden
N = 8,87%	8,89%

Dioxim des Dimethylesters.

Bei der Darstellung dieses Körpers wurde ganz wie bei dem Vorhergehenden verfahren; aus der alkoholischen Lösung schied sich nach längerem Stehen in Eis das Oxim in schneeweissen kleinen Prismen ab, die aus Wasser umkrystallisiert wurden und bei 108—109° schmolzen. Das Oxim reagiert sauer, löst sich in Säuren und Alkalien, ist ferner leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, Benzol schwer in Petroläther.

Analyse:

0,2858 g Substanz gaben bei 20° und 741 (738 corr.) mm Druck 24,3 ccm Stickstoff.

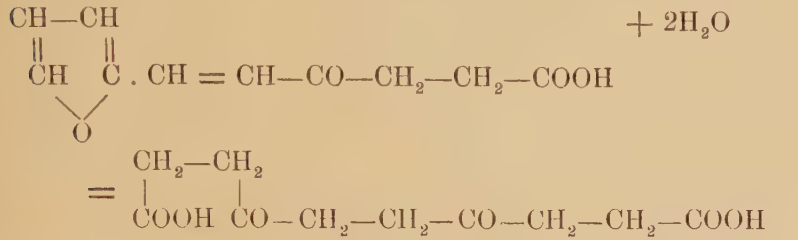
Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6N_2$	Gefunden
N = 9,35%	9,66%

Konstitution der Säure $C_{10}H_{14}O_6$.

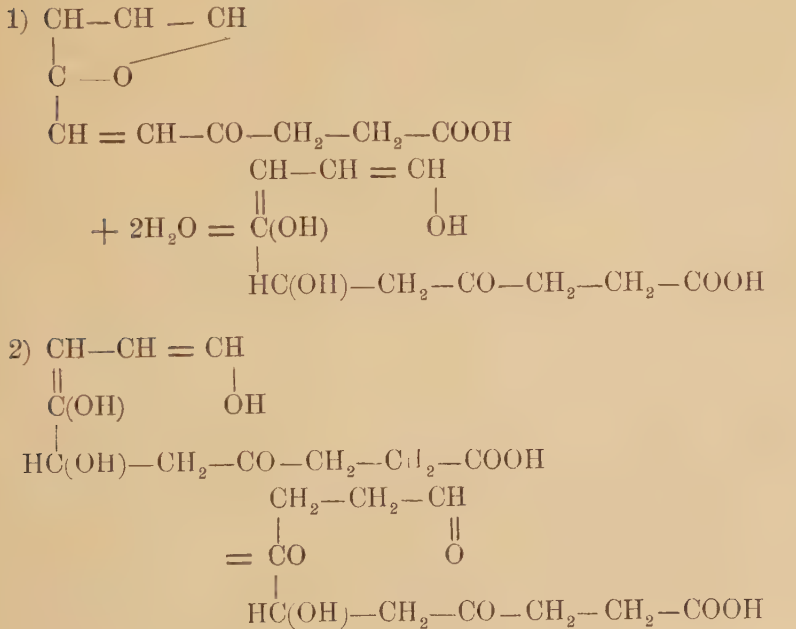
Über die Konstitution der vorstehend beschriebenen neuen Diketonsäure dürfte kaum ein Zweifel herrschen.

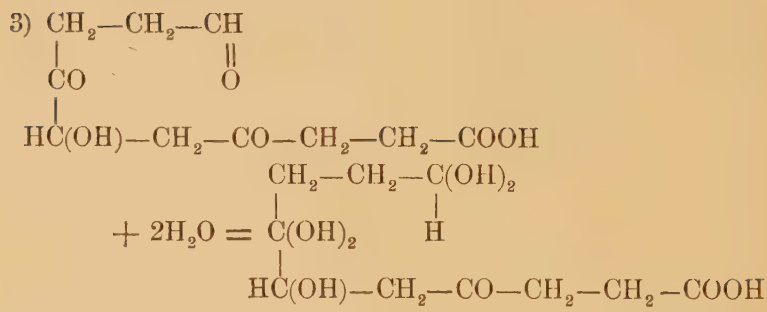
Da die Säure entsprechend ihrem Verhalten bei der Salz- bezw. Esterbildung zweibasischer Natur ist, die Darstellung sowohl eines Dihydrazons als auch eines Dioxims gelungen ist und ferner das Vorhandensein zweier Carbonylgruppen durch die Ketonreaktionen (Reduktion von Fehling'scher Lösung, Silberspiegelbildung, Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium) bestätigt erscheint, darf man besonders auch im Hinblick auf ihre Entstehung mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Körper $C_{10}H_{14}O_6$ als eine 4—7-Dekandiondisäure (γ-γ-Diketosebacin- normale Dilävulin- oder Acetonylacetondiessigsäure)

aufzufassen sei, eine Annahme, die sich hauptsächlich auf seine Bildung aus der δ-Furfurallävulinsäure stützt, welche sich in Kürze folgendermassen darstellen lässt:



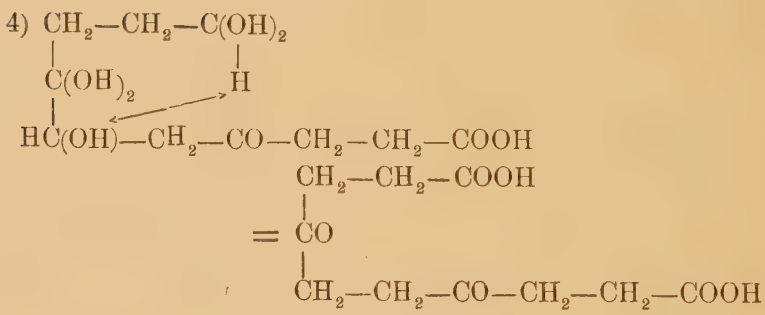
Die einzelnen bei der Reaktion stattfindenden Phasen verlaufen genau ebenso, wie sie Volhard für die Umwandlung der Furfuracryl- in die Acetondiessigsäure entwickelt hat.





$$3)\ \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH \\ \quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \quad CO \qquad\qquad\quad O \\ \quad | \\ HC(OH)-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

$$+\ 2H_2O = \begin{array}{l} CH_2-CH_2-C(OH)_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad C(OH)_2 \qquad\quad H \\ \quad | \\ HC(OH)-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$



$$4)\ \begin{array}{l} CH_2-CH_2-C(OH)_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad C(OH)_2 \qquad\quad H \\ \quad | \\ HC(OH)-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2-CH_2-COOH \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

Auffallend und nicht zu Gunsten der angenommenen Formel, ist die Thatsache, dass die neue Säure, in welcher die Gruppe CH_3-C- nicht vorhanden ist, mit Jod und Alkali Jodoform liefert. Dass diese Gruppe in der Säure wirklich nicht enthalten ist, lässt sich mit Sicherheit aus den Resultaten entnehmen, welche die Oxydation bezw. Reduktion der Säure lieferten.

Leider konnten die betreffenden Versuche wegen Mangels an Material nur mit geringen Mengen ausgeführt werden, immerhin sprechen die erhaltenen Resultate dafür, dass keine Methylgruppe (bezw. Essigsäurerest) in dem Molekül der neuen Diketonsäure enthalten ist, die H-Atome vielmehr alle — mit Ausnahme der den Carboxylen angehörigen — in Methylenbindung vorhanden sind.

Oxydation der normalen Dilävulinsäure. [1])

Einige Gramme Dilävulinsäure wurden in einer Retorte, die luftdicht mit einer tubulierten, gut gekühlten Vorlage verbunden war, mit der zehnfachen Menge conc. reiner Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 übergossen.

Die bei der Einwirkung, aber erst in der Wärme, entstehenden Gase wurden in Barytwasser geleitet, welches sich infolge der Bildung von Baryumcarbonat bald trübte.

Nachdem das Gemenge ungefähr 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten worden war, schieden sich beim Erkalten in der Retorte Krystalle aus, die zunächst von der anhaftenden Lauge, in welcher sich wenig Oxalsäure nachweisen liess, abgepresst wurden und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 185° schmolzen und sich durch ihr Verhalten beim Verbrennen auf dem Platinblech als Bernsteinsäure erwiesen.

Ein zur Analyse dargestelltes Silbersalz ergab folgende Zahlen:

Angewandt:	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_4O_4Ag_2$:
0,2451 g	0,1574 g Ag = 64,21%	65,06%

In die Vorlage war eine stark saure, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit überdestilliert, die zunächst mit Silbernitrat versetzt wurde. Das Filtrat vom Cyansilber wurde mit kohlensaurem Natron vom überschüssigen Silber befreit, mit Salpetersäure neutralisiert und dann mit Silbernitrat gefällt, wobei sich eine leichte Trübung bemerkbar machte, die sich beim Erwärmen schwärzte und wohl nichts anderes sein konnte, als ameisensaures Silber. Nach dem Abfiltrieren des reduzierten Silbers wurde die Lösung wieder genau neutralisiert und zur Trockene gedampft, der hiebei erhaltene Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und im strömenden Wasserdampf übergetrieben.

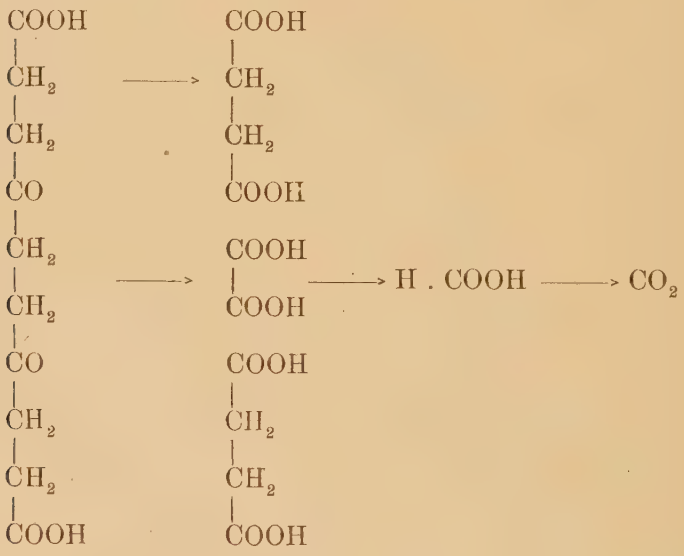
---

1) Vergl. B. Tolleus, Oxydation der Lävulinsäure. Ann. 206, 257.

In dem ganz schwach sauren Destillat konnte mit keiner der gebräuchlichen Reaktionen Essigsäure nachgewiesen werden.

Bei einem zweiten mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure angestellten Oxydationsversuch konnte unter den flüchtigen Säuren zwar Ameisensäure, nicht aber Essigsäure festgestellt werden.

Soweit bei Anwendung so kleiner Substanzmengen, wie sie mir zur Verfügung standen, ein derartiger Schluss gerechtfertigt ist, zerfällt die neue Diketonsäure bei der Oxydation im wesentlichen nach folgendem Schema:



Ganz ebenso verhält sich aber auch die δ-Furfurallävulinsäure bei der Oxydation, welche, wie vorauszusehen war, ebenfalls keine Essigsäure lieferte.

Die Oxydation dieser Säure wurde in ganz gleicher Weise mit Salpetersäure vorgenommen, wie bei der normalen Dilävulinsäure, die entstandene Kohlensäure in Barytwasser zur Absorption gebracht.

Der in der Retorte zurückgebliebene krystallinische Rückstand liess seinem Aussehen nach auf ein Gemisch von Säuren (offenbar Bernsteinsäure und Oxalsäure) schliessen. Zur Trennung dieses Säuregemenges benützte ich das verschiedene Verhalten der Calciumsalze beider Säuren gegen sehr verdünnte Salpetersäure [1]), von welcher das Calciumoxalat nicht gelöst wird, während der bernsteinsaure Kalk sich löst und die Bernsteinsäure aus der Lösung in Form des Silbersalzes niedergeschlagen werden kann.

Das Säuregemisch wurde daher in etwas Wasser gelöst und mit wenig zu Milch gelöschtem, reinem Kalk gekocht, das Ganze hierauf mit wenig sehr verdünnter Salpetersäure (1 ccm HNO_3 vom spezifischen Gewicht 1,225 zu 100 ccm mit Wasser verdünnt) gekocht und die saure Flüssigkeit vom Rückstand abfiltriert.

0,4202 g dieses Rückstandes gaben beim Glühen 0,1602 g CaO.

Berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$	Gefunden
$Ca = 27{,}40\%$	$27{,}23\%$

der Rückstand bestand somit aus oxalsaurem Kalk.

Die saure Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silber und schliesslich mit etwas Ammoniak versetzt, der ausfallende Niederschlag getrocknet und dann analysiert.

0,2856 g Niederschlag gaben beim Glühen 0,1852 g Ag.

Berechnet für $C_4H_4O_4Ag_2$	Gefunden
$Ag = 65{,}06\%$	$64{,}84\%$

der Niederschlag bestand also aus bernsteinsaurem Silber.

Die in der Vorlage sich befindliche, stark saure, nach Blausäure riechende Flüssigkeit, wurde mit salpetersaurem Silber von der Blausäure befreit und dann ganz ebenso behandelt, wie das Destillat, welches bei der Oxydation der Dilävulinsäure übergegangen war.

1) Vergl. B. Tolleus, Ann. 206, 265.

Auch hier liess sich ausser Ameisensäure — an der Reduktion von Silber bemerkbar — keine weitere flüchtige Säure auffinden.

Da Volhard beim Schmelzen von acetondiessigsaurem Kali mit Ätzkali die Entstehung von Essigsäure nachweisen konnte, habe ich einen ähnlichen Versuch mit der vorliegenden Säure angestellt. Unter den entstandenen flüchtigen Säuren fand sich vorherrschend Ameisensäure, ferner deutete das Gelingen der Essigätherreaktion auf das Vorhandensein von Essigsäure, während andere in dieser Hinsicht unternommene Reaktionen wegen der Anwesenheit höherer Fettsäuren (am Geruche bemerkbar) zweifelhafte Resultate lieferten.

Von einer Untersuchung der nicht flüchtigen ebenfalls stark nach Fettsäuren riechenden Bestandteile musste ich vorerst abstehen.

Die Reduktionsversuche, welche mit der vorliegenden Diketonsäure angestellt wurden, blieben ohne Erfolg. Da entweder das Reduktionsmittel (Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung oder Zink und Schwefelsäure) gar nicht angriff oder, wie dies bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor unter Druck bei 280° der Fall war, nur ganz geringe Einwirkung zu konstatieren war.

Auch W. Marckwald hat bei seinen Reduktionsversuchen mit der Propionondicarbonsäure nur negative Resultate erhalten, und erst Volhard ist es gelungen, die Reduktion der Acetondiessigsäure zu normaler Pimelinsäure durchzuführen. Ich zweifle desshalb nicht daran, dass die Reduktion, sobald die nötigen Bedingungen gefunden sind, noch gelingen wird, doch musste ich auf weitere Versuche in dieser Richtung aus Mangel an Material und Zeit verzichten.

Aus demselben Grunde sah ich mich genötigt, von Versuchen über die vorauszusehende Bildung von Diformazyl aus

der neuen Diketonsäure, welche eine wesentliche Stütze für die aufgestellte Konstitutionsformel gebildet hätte, abzusehen.

Eine solche glaube ich indess darin gefunden zu haben, dass die neue Säure in ausgezeichneter Weise die von L. Knorr [1]) angegebene Reaktion der Doppelketone von der Stellung 1 : 4 und der Formel:

$$R—CO—CHR'—CHR'—CO—R$$

giebt.

Ich löste nach der Vorschrift des genannten Forschers eine Probe der Diketonsäure in Eisessig, fügte eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kochte das Gemisch etwa eine halbe Minute, fügte dann verdünnte Schwefelsäure zu und kochte nochmals auf, wobei ein in die Lösung eingeführter Fichtenspahn stark gerötet wurde.

Weniger glücklich war ich bei einem Versuch, aus der vorliegenden 4—7-Dekandiondisäure bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid ein Thiophenderivat darzustellen. Das erhaltene, schwach rötlich gefärbte krystallinische Sublimat mit der noch anhängenden Flüssigkeit gab weder mit Isatin und Schwefelsäure noch mit Phenantrenchinon eine der für Thiophenkörper charakteristischen Farbenreaktionen. Das erhaltene negative Resultat dürfte auch hier wohl auf die geringen Substanzmengen, mit welchen der Versuch für den Augenblick angestellt werden konnte, zurückzuführen sein.

Von grossem Interesse wäre weiter noch die Frage, ob die vorliegende Diketonsäure analog wie die Hydrochelidonsäure ein Anhydrid oder Lakton zu bilden vermag. Während bei der Hydrochelidonsäure die Umwandlung in das zugehörige Ketodilakton mit grösster Leichtigkeit erfolgt [2]), waren bei der neuen Diketonsäure alle dahin gerichteten Versuche erfolg-

1) L. Knorr, Ber. XIX, 46.
2) Volhard, Ann. 253, 221 ff.

los, da weder durch Kochen mit Acetylchlorid noch mit Essigsäureanhydrid die gewünschte Wasserabspaltung bewerkstelligt werden konnte und in beiden Fällen die Säure unverändert zurückblieb.

Die von mir erhaltenen Resultate sind im Hinblick auf die zahlreichen interessanten Reaktionen, welche einerseits die Lävulinsäure und andererseits die Hydrochelidonsäure gestatten, noch sehr der Ergänzung bedürftig, allein sie berechtigen zu der Erwartung, dass die neue Säure sich als Ausgangsmaterial für zahlreiche Synthesen verwerten lasse und ich hoffe, die Arbeit in dieser Richtung später weiter fortsetzen zu können.